

RECHERCHE DES ACIDES GRAS ET DES STÉROLS CHEZ DEUX RHODOPHYCÉES: *CALLIBLEPHARIS JUBATA* et *SOLIERIA CHORDALIS* (GIGARTINALES)

J.J. BERT**, J.C. DAUGUET*, D. MAUME* et M. BERT*

*Laboratoire de Pharmacognosie et Botanique - UFR
des Sciences Pharmaceutiques - 1, rue Vaubénard,
14000 Caen.

** Laboratoire d'Algologie fondamentale et
appliquée - UFR des Sciences de la Vie,
39, rue Desmoueux, 14000 Caen.

RÉSUMÉ - *Calliblepharis jubata* et *Solieria chordalis* renferment des acides gras saturés et insaturés; chez ces deux espèces, il y a prédominance des acides palmitique (16 : 0) et eicosapentaénoïque (20 : 5). Chez *Calliblepharis jubata* où les stérols sont représentés par le cholestérol et le 22-déhydro-22,23 cholestérol, c'est le cholestérol qui prédomine. Seul le cholestérol a été mis en évidence dans les échantillons de *Solieria chordalis*.

ABSTRACT - *Calliblepharis jubata* and *Solieria chordalis* contain saturated and unsaturated fatty acids; in both algae, the main fatty acids are palmitic acid (16 : 0) and eicosapentaenoic acid (20 : 5). *Calliblepharis jubata* contains cholesterol and 22-dehydrocholesterol; cholesterol is the predominant sterol. Only cholesterol has been found in the samples of *Solieria chordalis*.

MOTS CLÉS : *Calliblepharis jubata*, *Solieria chordalis*, Gigartinales, Rhodophycées, acides gras, acide palmitique, acide eicosapentaénoïque, stérols, cholestérol, 22-déhydro-22,23 cholestérol.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'un programme interdisciplinaire de recherches sur la composition chimique des algues marines, nous avons étudié les acides gras et les stérols de deux Gigartinales des côtes normandes: *Calliblepharis jubata* (Goodenough et Woodward) Kützing (Rhodophyllidacées) et *Solieria chordalis* (C. Agardh) J. Agardh (Soliériacées).

Les travaux antérieurs ont montré que chez plusieurs Gigartinales, les acides gras et le stérol majeurs sont représentés par l'acide palmitique, des acides polyinsaturés en C₂₀ (Klein *et al.*, 1963; Pohl *et al.*, 1968; Jamieson & Reid, 1972; Hoppe *et al.*, 1979; Findlay & Patil, 1986) et le cholestérol

(Gibbons *et al.*, 1967; Fattorusso *et al.*, 1975; Chardon-Loriaux *et al.*, 1976; Palermo *et al.*, 1984).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les échantillons ont été récoltés en février 1986 dans la région de Granville (Manche), en place, à mi-marée, pour *Calliblepharis jubata*, en épave pour *Solieria chordalis*.

L'étude porte sur les acides gras totaux et les stérols totaux; ils sont identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/masse).

Le matériel est épuisé au Soxhlet pendant 24 h par le mélange chloroforme-méthanol : 2-1. L'extrait est évaporé à sec et le résidu soumis à l'hydrolyse par la potasse alcoolique à 15% pendant 1 heure. Après addition d'eau distillée, la solution d'hydrolyse est épuisée par l'éther éthylique (extraction des stérols), elle est ensuite acidifiée et épuisée à nouveau par l'éther

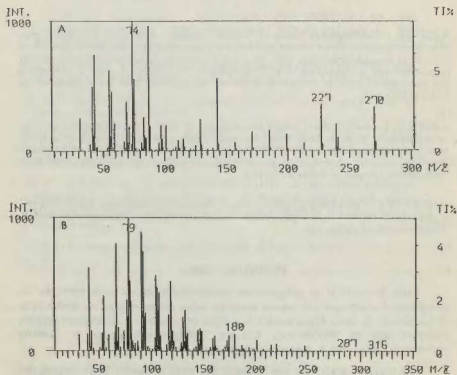


Fig. 1 - Spectres de masse des acides gras majeurs (esters méthyliques) de *Calliblepharis jubata* et *Solieria chordalis*; A: acide palmitique; B: acide eicosapentaénoïque.

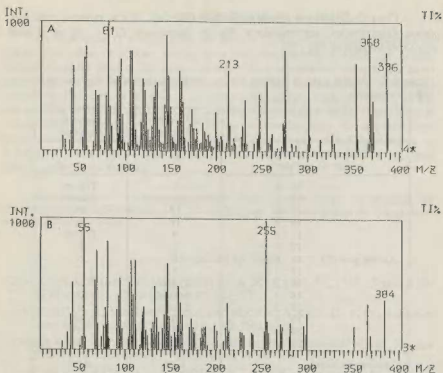


Fig. 2 - Spectres de masse des stérols mis en évidence chez *Callitblepharis jubata*: A: cholestérol; B: 22-déhydrocholestérol.

éthylrique (extraction des acides gras). Les solutions extractives sont étudiées en CPG/masse après méthylation des acides gras par le diazométhane. La chromatographie est effectuée sur un appareil CARLO ERBA 2900; colonne: SE 52 (25m x 0,32mm); température du four: 100°C à 290°C (programmation de 2,5°C/mn); gaz vecteur: hélium, pression: 0,3 bar; température de l'injecteur: 275°C. Le chromatographe est couplé à un spectromètre de masse JEOL JMS D 300; la spectrométrie est réalisée en impact électronique à 70eV. Les acides gras et les stérols sont identifiés d'après leurs caractéristiques spectrales (Fig. 1 et 2) par référence aux données de la littérature (Stenhagen *et al.*, 1974; Sunshine, 1980).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats sont présentés dans le tableau I; ils appellent les remarques suivantes:

- Chez *Calliblepharis jubata* et *Solieria chordalis*, il y a, comme chez plusieurs Gigartinales, accumulation d'acide palmitique (16 : 0) et d'acide eicosapentaénoïque (20 : 5).

Tableau 1 - Acides gras et stérols mis en évidence chez *Calliblepharis jubata* et *Solieria chordalis*.

	<i>Calliblepharis jubata</i>	<i>Solieria chordalis</i>
Teneur en acides gras totaux en mg par g	22	19
14 : 0	5	Traces
15 : 0	traces	Traces
16 : 0	18	26
16 : 1	10	12
17 : 0	0	Traces
17 : 1	0	4
18 : 0	0	5
18 : 1	9	13
18 : 2	Traces	Traces
18 : 3	Traces	0
18 : 5	Traces	0
19 : 1	0	Traces
20 : 4	5	11
20 : 5	52	26
Teneurs en stérols en mg par g	0,21	0,09
Cholestérol (*)	83	98
22-déhydro-22,23 cholestérol	17	0

(*) L'abondance relative est exprimée en pourcentage en fonction de l'aire des pics obtenus en CPG.

- Chez *Calliblepharis jubata*, le stérol majeur est représenté, comme chez plusieurs Gigartinales, par le cholestérol; il est accompagné par le 22-déhydro- 22, 23 cholestérol, composé qui n'a été caractérisé que chez quelques représentants de l'ordre: *Hypnea musciformis* (Wulf) Lam. (Fattorusso et al., 1975), *Hypnea japonica* Tanaka (Chardon-Loriaux et al., 1976) et *Gigartina skottsbergii* Setchell et Gardner (Palermo et al., 1984).

Chez *Solieria chordalis*, nous n'avons retrouvé que le cholestérol, mais il convient de rappeler que chez certaines algues, la biosynthèse des stérols est saisonnière. Il serait donc intéressant de procéder ultérieurement, pour ces deux espèces, à l'examen d'échantillons récoltés à différentes périodes de l'année.

CONCLUSION

La technique d'analyse mise en oeuvre (CPG/masse) nous a permis de caractériser des composés biologiques présents, même à l'état de traces. Certains acides gras et les stérols pouvant être considérés comme des marqueur chimio-taxonomiques, nous pensons étendre ces recherches à d'autres Rhodophyllidacées et surtout à d'autres Solieriacees. Cette dernière famille est en effet considérée par certains systématiciens (Kylin, 1932; Min-Thein & Womersley, 1976; Kraft, 1977 et 1978) comme le point de départ d'une évolution conduisant aux autres familles de l'ordre des Gigartinales et l'étude de la répartition des marqueurs chimiotaxonomiques pourra apporter des données intéressantes.

Remerciements. - Nous remercions Mr J. DOLLEY (Laboratoire de Pharmacognosie et Botanique, U.F.R. des Sciences pharmaceutiques de Caen) de sa collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

- CHARDON-LORIAUX I., MORISAKI M. & IKEKAWA N., 1976 - Sterol profiles of red algae. *Phytochemistry* 15: 723-725.
- FATTORUSSO E., MAGNO S., SANTACROCE C. & SICA D., 1975 - Sterols of some red algae. *Phytochemistry* 14: 1579-1582.
- FINDLAY J.A. & PATIL A.D., 1986 - Antibacterial constituents of the red alga *Cystoclonium purpureum*. *Phytochemistry* 2: 548-550.
- GIBBONS G.F., GOAD L.J. & GOODWIN T.W., 1967 - The sterols of some marine red algae. *Phytochemistry* 6: 677-683.
- HOPPE H.A. & LEVRING T. & TANAKA Y., 1979 - *Marine algae in Pharmaceutical Sciences*. Walter de Gruyter ed., Berlin-New York, 817p.
- JAMIESON G.R. & REID E.H., 1972 - The component fatty acids of some marine algal lipids. *Phytochemistry* 11: 1423-1432.
- KRAFT G.T., 1977 - Studies in marine algae in the lesser-known families of the Gigartinales (Rhodophyta). I. The Acrotylaceae. *Austral. J. Bot.* 25: 97-140.
- KRAFT G.T., 1978 - Studies of marine algae in the lesser-known families of the Gigartinales (Rhodophyta). III. The Mychodeaceae and Mychodecophyllaceae. *Austral. J. Bot.* 26: 515-610.
- KLENK E., KNIPPRATH W., EBERHAGEN D. & KOOF H.P., 1963 - Über die ungesättigten Fettsäuren der Fettstoffe von Süßwasser und Meeresalgen. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 334: 44-59.
- KYLIN H., 1932 - Die Florideenordnung Gigartinales. *Lunds Univ. Arsskr., N.F., Avd. 2*, 28 (8): 88p., 22 fig., 28 pl.
- MIN-THEIN V. & WOMERSLEY H.B.S., 1976 - Studies on southern australian taxa of Solieriaceae, Rhabdoniaceae and Rhodophyllidaceae (Rhodophyta). *Austral. J. Bot.* 24: 1-166.
- PALERMO J.A., SELDES A.M. & GROS E.G., 1984 - Free sterols of the red alga *Gigartina skottsbergii*. *Phytochemistry* 23: 2688-2689.

- POHL P., WAGNER H. & PASSIG T., 1968 - Inhaltsstoffe von Algen. II. Über die unterschiedliche Fettsäurezusammensetzung von Salz- und Süsswasseralgen. *Phytochemistry* 7: 1565-1572.
- STENHAGEN E., ABRAHAMSON S. & McLAFERTY F.W., 1974 - *Registry of mass spectral data*. John Wiley and Sons Ed. New York, London, Sydney, Toronto, 3: 358p.
- SUNSHINE I., 1980 - *Handbook of mass spectra of drugs*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 457 p.